

商品混凝土强度等级 与氯离子扩散系数的对应关系研究

胡红梅, 曾韶峯, 余彬彬

(厦门大学建筑与土木工程学院, 福建 厦门 361005)

摘 要 采用 RCM 法, 对不同强度等级、外掺不同减水剂的商品混凝土的抗氯离子渗透性能进行了试验研究。研究发现, 现阶段商品混凝土生产企业普遍对混凝土的耐久性重视不够, 所配制的商品混凝土虽然满足工作性能和强度等级要求, 然而耐久性只能满足一般环境要求, 不能满足沿海工程等有严重侵蚀作用的环境要求。运用数学分析方法, 得到了外掺 2 种不同减水剂系列的商品混凝土强度等级与氯离子扩散系数的关系式。结果表明: 商品混凝土的氯离子扩散系数随着强度等级的提高而相应减少, 两者之间存在着线性关系; 相对于萘系高效减水剂而言, 掺入聚羧酸系高性能减水剂对混凝土各方面的改性效果更优。

关键词 商品混凝土; 强度等级; 氯离子扩散系数; 减水剂

Research on relationship between the strength class of merchandise concrete and chloride ion diffusion coefficient

HU Hong-mei, ZENG Shao-yin, YU Bin-bin

(School of Architecture and Civil Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: For merchandise concrete with different strength class and mixed different superplasticizer, use RCM law to research the resistance to chloride ion permeability. Found that merchandise concrete producers generally paid insufficient attention to the durability of concrete, although the workability and strength of concrete can be reached, durability can only meet the requirements of general environment, it can not meet the requirements of coastal engineering which was serious eroded. For merchandise concrete mixed different superplasticizer, use mathematical analysis to obtain the relationship between the strength class and chloride ion diffusion coefficient. The results show that the chloride ion diffusion coefficient reduces as the strength class of concrete increases, there exist an approximate linear relationship between them. Compared to the concrete with naphthalene-based superplasticizer, the performance of the concrete with polycarboxylate-based superplasticizer is much better.

Key words: merchandise concrete; strength class; chloride ion diffusion coefficient; superplasticizer

0 引言

近 30 年来, 随着我国大规模基础设施建设对混凝土的巨大需求, 商品混凝土以其专业化生产、精确的质量控制、文明和快速施工等优点在我国得到了快速发展, 形成了一个颇具规模的产业。据统计, 2008 年我国混凝土年使用量约 25 亿 m^3 , 其中商品混凝土产量为 6.9 亿 m^3 , 同比 2007 年的 5.9 亿 m^3 增长了 16.95%。如需达到发达国家商品混凝土占现浇混凝土的 60% 以上, 设 2010~2017 年按年增长率 15% 递增, 我国将在 2017 达此目标, 这同时说明商品混凝土在中国的发展空间依然很大^[1]。在大部分的商品混凝土搅拌站, 由于观念和试验条件的制约, 一般只是对混凝土的强度与和易性 2 项指标进行试验检测, 有关混凝土抗氯离子渗透性及其他耐久性的检测相对较少, 甚至没有。而在福建等沿海地区, 混凝土耐久性对结构性能的影响尤为突出。其中, 由于氯离子的侵蚀导致钢筋锈蚀、承载力下降, 混凝土保护层开裂、剥落, 从而使混凝土结构过早劣化的问题不容忽视^[2]。

从理论上分析, 混凝土的强度等级与抗氯离子渗透性有一定的关联。强度等级越高, 意味着混凝土结构越密实, 内部孔隙率越小, 抗氯离子渗透性因此越好。对于现阶段不同强度等级的商品混凝土而言, 其抗氯离子渗透性的实际状况如何, 能否满足沿海工程对混凝土耐久性的特殊要求? 强度等级与抗氯离子渗透性的对应关系能否用数学公式定量描述? 本文以此为出发点, 采用试验研究与数学分析相结合的方法, 对不同强度等级、分别掺入萘系与聚羧酸系不同减水剂的商品混凝土的抗氯离子渗透性能及其与强度等级的关系进行了研究。

1 试验过程与方法

1.1 试验原材料

(1) 水泥: “龙麟牌” P.O 42.5 普通硅酸盐水泥, 所检项目均符合 GB175-2007 的技术要求。

(2) 骨料: 细骨料为河砂, 细度模数 2.7, 级配合格; 粗骨料为直径 5~31.5mm 的碎石, 级配合格。

(3) 矿物掺合料:①粉煤灰:漳州市益材粉煤灰开发有限公司生产的 级粉煤灰,细度 8.9%;②矿粉:厦门市吉佰利建材有限公司生产 S95 级矿粉。

(4) 水:搅拌用水为自来水。

(5) 化学外加剂:福建科之杰新材料有限公司生产 Point-S 聚羧酸系高效减水剂(PS),减水率 26.3%;Point-400 萘系缓凝高效减水剂(P),减水率 19.9%。

1.2 配合比设计

现阶段,我国商品混凝土在工程实际中应用的主要强度等级为 C20~C50。专家预测,2010 年之后,C30~C60 级商品混凝土将成为工程应用的主流^[3]。与此同时,外掺少量高效减水剂作为第 5 组分,内掺矿物掺合料作为第 6 组分替代一部分水泥的技术手段在商品混凝土生产中广泛运用。考虑到萘系高效减水剂仍是目前数量最多的减水剂品种,而聚羧酸系高性能减水剂近年来用量有上升的趋势;粉煤灰和矿粉来源广泛、价格低廉,现已成为商品混凝土生产企业首选的 2 种矿物掺合料,在对混凝土材料组成、颗粒级配和配合比优化设计与试验研究的基础上,按照等量内掺方式复掺一定比例的磨细矿粉和 级粉煤灰,同时分别外掺萘系和聚羧酸系减水剂,相应设计了 2 种系列、共计 14 组的混凝土配合比试验方案,分别列于表 1、表 2。

表 1 混凝土配合比试验方案一

配比编号	强度等级	混凝土各种材料用量/(kg/m ³)							水胶比
		水泥	水	砂	碎石	粉煤灰	矿粉	减水剂	
SC30	C40	260	175	757	1063	83	49	2.23	0.509
SC35	C30	245	170	727	1065	75	56	2.7	0.451
SC40	C35	270	165	680	1075	85	63	3.14	0.394
SC45	C40	284	160	650	1079	87	65	3.41	0.366
SC50	C50	310	158	640	1106	78	69	4.88	0.345
SC55	C55	310	154	620	1110	100	73	5.12	0.318
SC60	C60	310	150	600	1122	120	76	5.82	0.296

注:外掺聚羧酸系减水剂

表 2 混凝土配合比试验方案二

配比编号	强度等级	混凝土各种材料用量/(kg/m ³)							水胶比
		水泥	水	砂	碎石	粉煤灰	矿粉	减水剂	
PC30	C40	215	178	757	1060	89	54	8.03	0.497
PC35	C30	230	172	727	1063	96	60	9.29	0.466
PC40	C35	260	168	680	1055	110	65	10.25	0.386
PC45	C40	270	166	650	1080	110	70	11.23	0.367
PC50	C50	285	160	640	1075	118	70	11.84	0.338
PC55	C55	290	157	620	1088	120	72	12.55	0.326
PC60	C60	300	153	600	1090	125	78	13.58	0.304

注:外掺萘系减水剂

需要指出的是,在混凝土中复合掺入矿粉与粉煤灰,不仅仅是两种矿物掺和料的简单混合,而是使两者相互取长补短,相得益彰,产生单一材料所没有的“超叠加效应”。两种矿物掺和料的复合掺入使混凝土拌和物的和易性更好,硬化混

凝土的结构更加密实,孔隙细化,使混凝土的耐久性和体积稳定性得到改善。同时,还可以利废环保,并且降低商品混凝土的配制成本,给商品混凝土企业带来经济效益^[4]。

1.3 试验方法

按照《普通混凝土拌合物性能试验方法》JG/T50080-2002 和《普通混凝土力学性能试验方法》JG/T50081-2002 测定不同配合比混凝土的坍落度、坍扩度和抗压强度。按照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》GB/T50082-2009,混凝土试件的氯离子扩散系数采用非稳态氯离子迁移试验方法(RCM 法)测定,根据其评价标准评价混凝土的抗氯离子渗透性。

2 试验结果与分析

2.1 试验结果

先后测试了各组混凝土拌合物的初始坍落度和坍扩度、标养 7d 和 28d 龄期的抗压强度值、标养 28d 的氯离子扩散系数等技术指标,试验结果列于表 3。

2.2 结果分析

(1) 工作性能分析。预拌商品混凝土在施工现场均采用泵送工艺浇注,因此要求混凝土具有较好的流动性与可泵性,由于预拌混凝土需要远途运输,也要求具有较好的坍落

度保持性(保坍性)。

泵送混凝土的坍落度通常要求在 150~220mm。表 3 的试验数据显示,试验各组混凝土拌合物的工作性能均满足泵送施工要求。笔者认为,这正是粉煤灰和矿粉的稀释效应与形

表3 混凝土各项性能的测试结果

编号	坍落度 /mm	坍扩度 /mm	7d 抗压 强度/MPa	28d 抗压 强度/MPa	$D_{28} \times 10^{11}$ /($m^2 \cdot s^{-1}$)
SC30	180	450	32.6	42.5	3.23
SC35	190	450	40.0	53.7	2.90
SC40	210	480	47.3	63.1	2.44
SC45	240	510	50.1	66.1	2.03
SC50	220	510	57.1	65.9	1.73
SC55	220	600	61.0	76.1	1.62
SC60	220	560	59.6	70.6	1.36
PC30	110	400	28.3	40.9	3.57
PC35	140	420	36.5	51.7	3.10
PC40	200	470	41.0	51.9	2.66
PC45	200	470	46.1	55.9	2.24
PC50	210	480	45.3	61.0	1.86
PC55	170	440	46.7	63.6	1.71
PC60	110	400	50.3	64.0	1.48

态效应,外加减水剂的减水增塑效应的综合反映。试验发现,与掺萘系高效减水剂相比,掺入聚羧酸系高性能减水剂不仅使减水剂掺量大幅度降低,且在相同掺量时,其拌合物的流动性和保坍性明显要好于萘系。两种系列减水剂所表现出来的差异主要是由于它们的分子结构与作用机理不同所致。关于减水剂的作用机理可以归纳为五个方面:降低水泥颗粒固液界面能、静电斥力作用、空间位阻斥力作用、水化膜润滑作用与引起隔离“滚珠”作用。从分子结构来看,萘系减水剂属于线型聚合物分子,并且分子中只有一种极性基团(磺酸基 $-SO_3$);而聚羧酸系减水剂则通过选择带有羧基($-COOH$)、羟基($-OH$)、胺基($-NH_2$)、聚氧烷基($-O-R$) $_n$ 等多种不饱和单体,在引发剂的作用下产生接枝共聚反应,形成具有“梳型”支链结构的高分子共聚物。其主链上带有多个极性较强的活性基团,侧链上也带有多个亲水性活性基团。按照作用机理分析,萘系减水剂主要以静电斥力作用为主,其他几种作用较小;而聚羧酸系减水剂则以空间位阻斥力作用(立体排斥)为主,这正是该系列减水剂具有比其他减水剂更强分散能力的一个重要原因。其次是水化膜润滑作用和静电斥力作用,同时还具有一定的引气隔离“滚珠”作用和降低水泥颗粒固液界面能作用^[5]。

(2) 抗压强度分析。检测发现,14组混凝土试块的实测强度除了第13组和第14组由于试验操作误差未达到试配强度,其余12组均达到甚至超过了试配强度,满足设计强度要求。可以看出,粉煤灰与矿渣粉的复合掺入不仅没有使强度降低,反而起到了增强效果。分析原因有2点:①适量掺入粉煤灰能有效提高流动性,起到活性填充、匀质化、减水作用,但对于早期强度影响较大,复合掺入矿粉可弥补这一缺陷;②粉煤灰复合矿粉掺入后,提高了胶凝材料体系的火山灰活性效应,增强了体系间的化学交互,诱导激发作用,提高了粉体的化学活性。

相比而言,聚羧酸系高性能减水剂对于混凝土的增强效果,无论是早期还是后期均明显优于萘系高效减水剂。这主要得益于它的减水率和保水性都要优于萘系减水剂,它的掺入使得混凝土的用水量更少,水胶比更低,不容易泌水,所以有利于混凝土强度的提高。我们前期有关试验研究亦证实了这一点^[6]。

(3) 抗氯离子渗透性结果分析。表3显示,外掺聚羧酸系减水剂系列的混凝土试块的氯离子渗透系数 D_{28} 在 $1.36 \times 10^{-11} \sim 3.23 \times 10^{-11} m^2/s$ 之间,外掺萘系减水剂系列的混凝土试块的氯离子渗透系数 D_{28} 稍大,在 $1.48 \times 10^{-11} \sim 3.67 \times 10^{-11} m^2/s$ 之间。按照RCM法的评定标准和《普通混凝土长期性能和耐久性性能试验方法标准》GB/T50082-2009,14组试块的抗氯离子渗透性能一般,只能用于一般环境工程。分析认为,作为预拌泵送的商品混凝土,通常拌合物的坍落度偏大,有可能导致硬化后的混凝土结构不够密实;此外由于考虑成本因素,搅拌站普遍采用粉煤灰、矿粉等价格相对廉价的矿物掺合料,它们对混凝土耐久性的改善作用在28d龄期并不能明显显现。

试验结果说明2个问题:①现阶段,我国商品混凝土生产企业普遍对混凝土的耐久性重视不够,所配制的商品混凝土耐久性只能满足无冻融、盐、酸等作用的一般环境要求,不能满足D级以上,例如沿海工程等有严重侵蚀作用的环境要求。这一现象应该引起商品混凝土生产企业的警惕。对于有抗冻、抗盐、抗酸等耐久性要求的混凝土工程,应根据不同设计使用年限的结构物在不同环境作用等级下,按照《混凝土结构耐久性设计与施工指南》CCES01要求,对混凝土材料进行必要的耐久性设计与试验检测。例如对于近海或海洋环境等氯盐腐蚀严重的工程,有必要采用硅粉等显著提高耐久性的矿物掺合料来配制商品混凝土;②对于商品混凝土而言,满足设计强度等级要求并不一定满足耐久性要求,两者之间不能划上等号。据报道,我国建筑的平均使用寿命仅30年,偷工减料、以次充好是造成建筑“短命”的原因之一,过低的设计标准乃是“潜伏”在建筑物寿命周期中的“致命基因”。因此,从现在开始,在进行商品混凝土配合比设计时,应该根据建筑设计使用年限和所处环境条件,加强对混凝土耐久性有关指标的检验和控制。

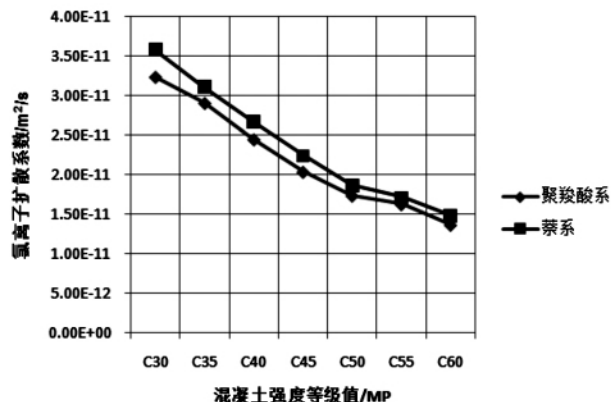


图1 2种系列混凝土氯离子扩散系数对比

从表 3 和图 1 可以看出,在相同强度等级条件下,相对于外掺萘系减水剂,外掺聚羧酸系减水剂的混凝土氯离子扩散系数相对较小,其抗氯离子渗透性更好。如前所述,聚羧酸系减水剂与萘系减水剂不同的分子结构和作用机理导致其具有较高的减水率和较好的保水性能。裂是渗之源,有关混凝土收缩试验结果表明,外掺聚羧酸系减水剂的混凝土试件收缩率比平均为 102%,最低仅为 91%,而外掺萘系减水剂的混凝土试件收缩率比一般在 110% 左右。说明聚羧酸系减水剂更有利于保证混凝土的体积稳定性和抵抗收缩能力,从而降低了混凝土的开裂几率,提高了混凝土的抗氯离子渗透性能^[9]。所以在同种条件下,宜优先选用聚羧酸系高性能减水剂。

2.3 氯离子扩散系数与强度等级的关系

根据最小二乘法原理,以氯离子扩散系数为纵坐标,强度等级为横坐标,利用 Excel 作 XY 散点图,添加线性趋势线得到两者的关系图,见图 2 和图 3。

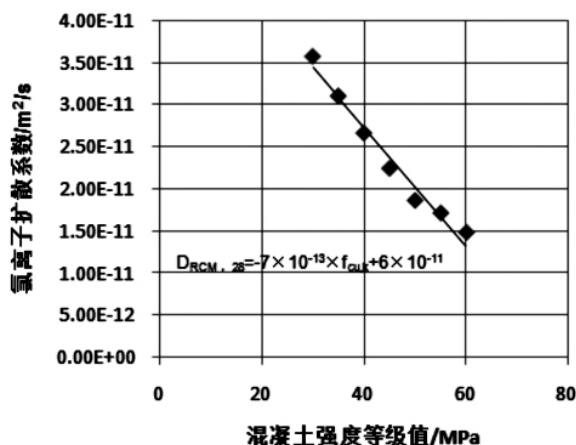


图 2 外掺萘系减水剂混凝土的氯离子扩散系数

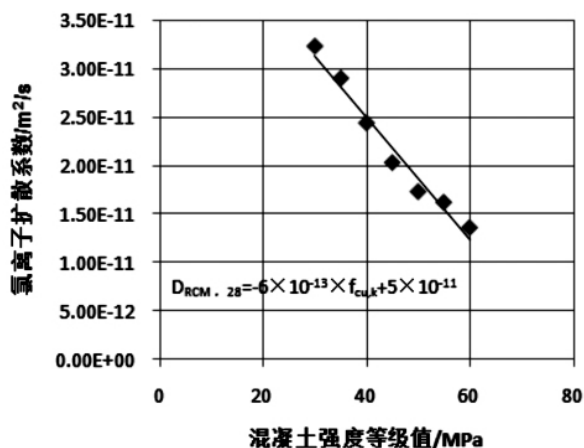


图 3 外掺聚羧酸系减水剂混凝土的氯离子扩散系数与强度等级关系图

采用数学分析方法,进一步拟合出 2 种系列混凝土的氯离子扩散系数与强度等级的数学关系式,列于表 4。由此可见,随着强度等级的提高,氯离子扩散系数随之减小,两者之间存在着良好的线性关系。说明采用高等级的混凝土,对于提高混凝土的耐久性无疑是有利的。由表 1 和表 2 可知,随着混凝土强度等级的提高,水胶比逐级降低,孔隙率相应减小,

孔隙结构细化,有害孔隙减少,从而使得抗氯离子渗透性能改善。比较 2 条直线的斜率发现,聚羧酸系减水剂系列混凝土的氯离子扩散系数随强度等级变化的趋势较萘系减水剂系列的混凝土缓慢。

表 4 氯离子扩散系数与强度等级的拟合公式

拟合公式序号	所掺减水剂类型	拟合公式
1	聚羧酸系	$D_{RCM,28} = -6 \times 10^{-13} \times f_{cu,k} + 5 \times 10^{-11}$
2	萘系	$D_{RCM,28} = -7 \times 10^{-13} \times f_{cu,k} + 6 \times 10^{-11}$

3 结论

(1) 对不同强度等级、外掺不同减水剂的商品混凝土抗氯离子渗透性的试验发现,现阶段商品混凝土生产企业普遍对混凝土的耐久性重视不够,所配制的商品混凝土虽然满足工作性能和强度等级要求,然而耐久性只能满足一般环境要求,不能满足沿海工程等有严重侵蚀作用的环境要求。这一现象应该引起商品混凝土生产企业的警惕。

(2) 运用数学分析方法,得到了外掺 2 种不同减水剂系列的商品混凝土强度等级 ($f_{cu,k}$) 与氯离子扩散系数 ($D_{RCM,28}$) 的关系式。研究表明,商品混凝土的氯离子扩散系数随着强度等级的提高而相应减少,两者之间存在着以下线性关系:① 外掺聚羧酸系减水剂系列: $D_{RCM,28} = -6 \times 10^{-13} \times f_{cu,k} + 5 \times 10^{-11}$; ② 外掺萘系减水剂系列: $D_{RCM,28} = -7 \times 10^{-13} \times f_{cu,k} + 6 \times 10^{-11}$ 。

(3) 在混凝土强度等级相同的条件下,外掺聚羧酸系减水剂对混凝土抗氯离子渗透性能的改善作用优于萘系减水剂。这主要同 2 种减水剂不同的分子结构与作用机理有关。建议在同种条件下,优先选用聚羧酸系高性能减水剂。

参考文献

- [1] 崔源声. 2008 年中国混凝土市场分析及前景预测[Z]. 建筑材料工业技术情报研究所.
- [2] 吴丽君, 邓德华, 等. RCM 法测试混凝土氯离子渗透扩散性[J]. 混凝土, 2006(1): 100-103.
- [3] 徐有邻, 巩耀娜. 结构混凝土强度选择及验收的讨论[J]. 混凝土与标准化, 2010(1): 35-38.
- [4] 胡红梅, 马保国. 矿物功能材料的 Cl-结合能力[J]. 建筑材料学报, 2004, 7(4): 406-410.
- [5] 何廷树, 詹美洲, 宋学峰. 从混凝土减水剂作用机理看高效减水剂的合成与复合方法[J]. 混凝土, 2002(11): 24-28.
- [6] 姚志雄, 胡红梅, 宋明辉, 付慧敏. 聚羧酸系减水剂与萘系减水剂的性能比较[J]. 福建建材, 2008(6): 9-12.

作者简介: 胡红梅, 女, 1962 年生, 教授, 主要从事高性能混凝土材料与性能的研究